

C9/283, 192  
Yutaka Kurabayashi  
Filed April 1, 1999

CF013431 4/mi

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 4月 1日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第088691号

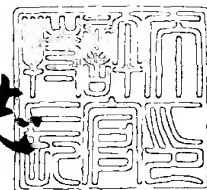
出 願 人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

1999年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3025652

【書類名】 特許願

【整理番号】 3717002

【提出日】 平成10年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録方法及び画像記録装置

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 倉林 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100069877

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸島 儀一

【電話番号】 03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、  
画像記録方法及び画像記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有することを特徴とする  
インク。

【請求項 2】 該顔料がカーボンブラックである請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】 該カーボンブラックがその表面に少なくとも 1 つの親水性基  
が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックで  
ある請求項 2 記載のインク。

【請求項 4】 該親水性基がアニオン性である請求項 3 記載のインク。

【請求項 5】 該顔料の分散剤を更に含む請求項 1～4 のいずれかに記載の  
インク。

【請求項 6】 該分散剤が表面にアニオン性の親水性基を有する請求項 5 記  
載のインク。

【請求項 7】 該着色剤を内包する樹脂が、表面にアニオン性の親水基を有  
する請求項 1～6 の何れかに記載のインク。

【請求項 8】 該着色剤が水不溶性染料である請求項 1 記載のインク。

【請求項 9】 該着色剤が顔料である請求項 1 記載のインク。

【請求項 10】 該顔料と該着色剤とが実質的に同じ色である請求項 1～9  
の何れかに記載のインク。

【請求項 11】 請求項 1～10 の何れかに記載のインクを収納したインク  
収納部を有することを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 12】 請求項 1～10 の何れかに記載のインクを収納したインク  
収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する  
手段を備えていることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 13】 少なくとも第 1 のインクと第 2 のインクを組合わせたイン  
クセットであって、少なくとも第 1 のインクは着色剤を内包する樹脂と顔料を含  
み、該第 1 のインク及び第 2 のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラ

ック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色を有するインクであることを特徴とするインクセット。

【請求項 14】 請求項 1～10 の何れかに記載のインクを記録媒体上に付与する工程を有することを特徴とする画像記録方法。

【請求項 15】 請求項 1～10 の何れかに記載のインクを収納したインク収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えている 記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて記録ヘッドからインクを吐出させる手段を具備していることを特徴とする画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録に適した、信頼性に優れ、普通紙に対しても高い画像濃度を与える事が可能であり、耐水性、耐ラインマーカー特性に優れるインク、それを用いたインクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置及び画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法はインクを吐出させ、紙等の記録媒体にそのインクを付着させて記録を行うものである。例えば特公昭 61-59911 号公報、特公昭 61-59912 号公報および特公昭 61-59914 号公報等に開示されたインクジェット記録方式、即ち吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることによりインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現する事ができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録する事ができ、現在実用化されているインクジェット記録方法の主力の一つとなっている。

【0003】

ところでこのようなインクジェット記録方法に用いられるインク中の色材としては、例えば水溶性染料が使用されているが、かかるインクによる記録画像は、

より一層の耐水性、そして普通紙上での耐マーカ性向上が求められている。そして係る課題、特に記録画像の耐水性を改良する手段が現在までに多数提案されており、そのひとつに色材に顔料を使用し、水中に分散させてインクとする技術がある。例えば色材としてカーボンブラックを用いたインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を備えた記録画像を与えることができる。しかしこの様な記録画像は特に普通紙上での耐擦過性や耐マーカ性が充分で無い等の問題を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記したような課題に対してインク中に樹脂を添加して画像の定着性を向上させる技術が知られている。例えば特開平3-172362号にはインク中に固着剤として樹脂粒子が分散しているカチオン性エマルジョンを含有させて、染料や顔料を色材として含むインクの記録媒体上での定着性を向上させる技術が開示されている。

【0005】

しかし本発明者の検討によれば、インクジェット記録用インクに含有させることのできる顔料や樹脂の量は、インクの吐出安定性を考慮した場合自ずからその上限が決ってしまう為、顔料を含むインク中の、記録画像の画像濃度を左右する顔料の量と記録画像の定着性を左右する樹脂の量とは、画像濃度と画像定着性の兼ね合いで適当に選択せざるを得ず、これまでの顔料系インクは色材として顔料を用いたことのメリットが十分に活かされているとは言えない状況にあるとの結論を得た。

【0006】

そこで本発明者は検討を重ねた結果、色材に顔料を用いたことのメリットを活かしつつ、顔料を含むインクの課題を解決し得る技術を見出し本発明を為すに至った。

【0007】

そこで本発明の目的は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像を与え、かつインクジェット記録に用いたときの記録ヘッドから

の吐出安定性にも優れたインクを提供する点にある。

【0008】

また本発明は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像を形成することのできる画像記録方法を提供することを他の目的とする。

【0009】

また本発明は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像の安定した形成に用いられる画像記録装置、該画像記録装置に用いることのできるインクセット、インクカートリッジ及び記録ユニットを提供することを更に他の目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクは着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有することを特徴とするものである。

【0011】

そしてかかるインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を与え、またインクジェット記録時の信頼性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）にも優れているものである。

【0012】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジは、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部を有することを特徴とする。

【0013】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる記録ユニットは、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えていることを特徴とする。

【0014】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクセ

ットは、着色剤を内包する樹脂と顔料を含む第1のインクおよび第2の色材を含むインクを組合わせたインクセットであって、該第1のインク及び第2のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色を有するインクであることを特徴とする。

【0015】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる画像記録方法は、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを記録媒体上に付与する工程を有することを特徴とする。

【0016】

また上記の目的を達成することのできる画像記録装置は、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて記録ヘッドからインクを吐出させる手段を具備していることを特徴とする。

【0017】

そしてこのような態様を採用することによって、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を得られるという効果を奏するものである。

【0018】

なお特開平08-239610号公報には、顔料、着色樹脂及び保湿剤を必須成分とするインクジェット用水性顔料組成物が開示されているが、該公報には着色剤を内包した樹脂と顔料とを含むインクについては何ら開示されておらず、またそれによって得られる効果を示唆する記載もない。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の一実施態様にかかるインクは、着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有している。以下に各々の構成要件を下記の順で説明する。

- (1) 着色剤を内包する樹脂
- (2) 顔料



(3) 水性媒体、他の添加剤等

(4) 記録装置、記録方法等

【0020】

(1) 着色剤を内包する樹脂

着色剤を内包する樹脂について説明する。

【0021】

着色剤を内包する樹脂としては、例えば着色剤をマイクロカプセル化した樹脂、油性溶剤に溶解した染料、あるいは顔料をエマルジョン化し着色剤を内包する樹脂の水性分散体にしたものが挙げられるが、特には着色剤をマイクロカプセル化した樹脂が好ましい。

【0022】

着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させ、これを水中で乳化分散し、更に従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行って得られる樹脂分散体のことである。

【0023】

着色剤としては、例えば顔料、油溶性染料等の水に不溶の着色剤が好適に使用される。具体的には例えば黒色(Bk)用顔料としては、カーボンブラック等が使用できる。ここでカーボンブラックは、例えばファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が、15から40nm、BET法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, No. 2200B (以上三菱化学製)、RAVEN 1255 (以上コロンビア製)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L (以上キャボット製)、Color Black FW-1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Prntex 35, Printex U (以上デグッサ製) 等が挙げられる。

【0024】

又、油性染料としては、下記の如き染料が好ましく使用される。

C. I. ソルベントイエロー1, 2, 3, 13, 19, 22, 29, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 62, 63, 71, 76, 81, 85, 86等。

C. I. ソルベントレッド8, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 58, 60, 65, 69, 81, 86, 89, 91, 92, 97, 99, 100, 09, 118, 119, 122等。

C. I. ソルベントブルー14, 24, 26, 34, 37, 38, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67等。

C. I. ソルベントブラック3, 5, 7, 8, 14, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 43, 45等。

【0025】

また従来公知の各種水溶性染料であってもそのカウンターイオン（通常はナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン）を有機アミン等で交換したものを使用することができる。

【0026】

上記した種々の着色剤は、例えば後述する顔料の色調を整え、或いは補う為に顔料と同様の色調を有するものを選択することが好ましい。それによって記録画像の濃度をより一層向上させることができる。例えば後に述べる様に顔料にカーボンブラックを用いる場合には、着色剤にもカーボンブラックを用いることが好ましい。また樹脂に内包させる着色剤として2種以上の色材を利用してもよい。この場合、各々の色材が別個に樹脂に内包された着色剤としてもよく、或いは各々の色材が共通の樹脂に内包された着色剤としてもよい。

【0027】

次に上記着色剤を内包する樹脂として着色剤をマイクロカプセル化した樹脂の作成方法について述べる。

【0028】

まず上記着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、ついでその油性溶媒を水に乳

化分散させる。上記着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際必要に応じて各種乳化剤や分散剤、更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、いわゆる *In-Situ* 重合法、ポリマーの水溶液の pH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に油性溶剤を除去する工程が追加される。上記の様にして得られる着色剤を内包する樹脂の平均粒子径としては  $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

#### 【0029】

本態様において樹脂としては親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーとの重合体及びその塩が挙げられる。アニオン性の親水基を有するモノマーとしては、一般的にスルホン酸系モノマー、カルボン酸系モノマーが挙げられる。スルホン酸系モノマーとしては、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩等が挙げられる。カルボン酸系モノマーとしては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体等が挙げられる。疎水性成分としてのモノマーには、スチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアル

キルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0030】

塩としては、水素、アルカリ金属、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキシニウムイオン、スチボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物が挙げられる。また上記重合体及びその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール、及びアルキルエーテル等を適宜付加してもよい。

【0031】

(2) 顔料

顔料としては従来公知の顔料、例えばカーボンブラックや有機顔料が問題なく使用できる。そしてBkインクを調製する場合には、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に直接もしくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いることが好ましい。即ち自己分散型カーボンブラックを用いた場合、インク中に顔料を分散させる為の分散剤を添加しないか、またはその添加量を大幅に減らすことができる。分散剤としては従来より公知の水溶性ポリマー等が用いられるが、このようなポリマーはインクジェット記録ヘッドのインク吐出面に析出し、インクの吐出安定性を低下させてしまうことがある。しかし顔料として上記したような自己分散型カーボンブラックを用いることでインク中の、その様なポリマーの含有量をゼロとし、あるいは大幅に減らすことができ、その結果インクジェット記録時の吐出安定性をより一層改善することができる。

【0032】

次に自己分散型カーボンブラックについて詳述する。自己分散型カーボンブラックはイオン性を有するものが好ましく、例えばアニオン性に帯電したものを好適に用いることができる。

【0033】

アニオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に例えば以下に示した様な親水性基を結合させたものが挙げられる。

$-\text{COO}(\text{M}2)$ 、 $-\text{SO}_3(\text{M}2)$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}(\text{M}2)$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}2)_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、

【0034】

上記式中、M2は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1～12のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、又は置換もしくは未置換のナフチル基を表わす。これらの中で特に $-\text{COO}(\text{M}2)$ や $-\text{SO}_3(\text{M}2)$ をカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックはインク中の分散性が良好なため本実施態様に特に好適に用い得るものである。ところで上記親水性基中「M2」として表したもののうち、アルカリ金属の具体例としては例えばLi、Na、K、Rb及びCs等が挙げられ、また有機アンモニウムの具体例としては例えばメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。アニオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックの製造方法としては、例えばカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられ、この方法によってカーボンブラック表面に $-\text{COONa}$ 基を化学結合させることができる。

【0035】

(3) 水性媒体、他の添加剤等

上記した着色剤を内包した樹脂及び顔料は水性媒体に分散状態で保持されインクを構成する。そして水性媒体の構成成分としては少なくとも水を含むことが好ましい。インク全重量に占める水の割合としては、例えば20～95wt%、特に40～95wt%、更には60～95wt%であることが好ましい。

【0036】

また水性媒体には水溶性有機溶剤を含有させてもよい。好適に使用される水溶性有機溶媒としては、例えば炭素数1から4のアルキルアルコール類（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルア

ルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等)、ケトンまたはケトアルコール類(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等)、ポリアルキレングリコール類(例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、アルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類(例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等)、多価アルコール等のアルキルエーテル類(例えばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等)更には*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。インク中での水溶性有機溶剤のトータルの量としては、インク全体の量に対して重量%で2~60、更に好適な範囲としては、5~25wt%である。

## 【0037】

また好ましい水溶性有機溶剤はグリセリンであり、その添加量はインク中の重量%として、2から30wt%、更には5から15wt%が好適である。更に好適な水溶性有機溶剤はグリセリンとジエチレングリコールまたはエチレングリコールを含有する混合溶剤で有り、グリセリンとエチレングリコールまたはエチレングリコールの混合物として、インク中に2~30wt%、更に好適な使用範囲は5~15wt%である。これらのグリセリンまたは、グリセリンとジエチレングリコールまたはエチレングリコールとの混合体は他の水溶性有機溶剤と更に混合して用いる事が可能である。

## 【0038】

本態様にかかるインクは、熱的エネルギー或いは機械的エネルギーによって記録ヘッドからインクを吐出させ記録媒体に付着させて画像を記録するインクジェット記録方法に好適に用いられるものである。そして本態様にかかるインクをインクジェット記録用途に特に適したものとする場合、インク25℃における物性

として、表面張力が  $15 \text{ dy n / cm} \sim 60 \text{ dy n / cm}$ 、更には 20 から 50  $\text{ dy n / cm}$ 、粘度を 15 cP 以下、特には 10 cP 以下、更には 5 cP 以下にすることが好ましい。また pH の範囲としては 3 ～ 11 が好ましく、更に好適な範囲は 6 ～ 10 である。

【0039】

そしてかかる特性を達成し得る具体的なインク組成としては例えば後述する実施例に用いた各種インクを挙げることができる。

【0040】

なお本態様にかかるインクには、上記の様に得られた着色剤を内包する樹脂と顔料の他に、界面活性剤、pH 調整剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【0041】

また本態様にかかるインクを用いた記録方法に使用される記録媒体としては、特に限定される物ではなくコピー用紙、ボンド紙等の普通紙やインクジェット記録用に特別に調製されたコート紙、光沢紙やOHPフィルム等が挙げられる。

【0042】

(4) 記録装置、記録方法等

上記したインクを用いて記録媒体に画像記録を行なうのに好適な画像記録装置及びそれを用いた画像記録方法について説明する。画像記録装置の一例として、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより滴を発生させる装置が挙げられるが、以下にこれについて説明する。

【0043】

図 1 及び図 2 は、その画像記録装置の主要部であるヘッド構成の一実施態様の概略断面図であり、具体的には図 1 はインク流路に沿ったヘッド 13 の概略断面図であり、図 2 は図 1 の AB 線における切断面図である。ヘッド 13 はインクを通す流路（ノズル）14 を有するガラス、セラミックス、シリコンまたはプラスチック板等と、発熱素子基板 15 とを接着して得られる。発熱素子基板 15 は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護膜 16、アルミニ

ウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極 17-1 及び 17-2、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaAl}$  等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層 18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層 19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成された基板 20 よりなっている。

#### 【0044】

上記ヘッド 13 の電極 17-1、17-2 にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板 15 の n で示される領域が急激に発熱し、この表面に接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 がヘッドのノズル 14 を通して吐出し、吐出オリフィス 22 よりインク 21 が吐出して記録媒体 25 に向かって飛翔する。図 3 は図 1 に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの 1 例の外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝 26 を有するガラス板 27 と、図 1 に説明したものと同様な発熱ヘッド 28 を密着して製作されている。

#### 【0045】

図 4 にかかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62 は記録ヘッド 65 の突出口面のキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド 65 の移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に 63 はブレード 61 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65 は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を



行う為のキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモータ 68 によって駆動されるベルト 69 と接続（不図示）している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51 は記録媒体を挿入する為の給紙部、52 は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が供給され記録が進行するにつれて排紙ローラ 53 を配した排紙部へ排紙される。上記構成において記録ヘッド 65 が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 65 の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

#### 【0046】

記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。

#### 【0047】

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

#### 【0048】

図 5 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収納したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44 は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部 40 としては、インクとの接液面がポリオレフィ

ン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0049】

(記録ユニット)

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体になったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又インク吸収体を用いず、インク収納部が内部にバネ等を仕込んだインク袋などであるような構成でもよい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0050】

(ピエゾ素子を用いたインクジェット記録装置・記録方法)

次に力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の1例を図7に示す。

【0051】

ヘッドはインク室(不図示)に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素子83と、オリフィスプレート81、振動板82を支持固定するための基板84とから構成されている。

【0052】

図7において、インク流路80は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81はステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口85が形成され、振動板82はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。

【0053】

以上の様な構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板を変形させ、インク流路80内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート81の吐出口85より吐出して記録を行なう様に動作する、

このような記録ヘッドは図4に示したものと同様なインクジェット記録装置に組込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行なうこので差し支えない。

【0054】

（インクセット）

ところで前記した実施態様にかかるインクは、黒色インクを構成するが、このインクはイエロー用の色材を含むカラーインク、マゼンタ用の色材を含むカラーインク、シアン用の色材を含むカラーインク、レッド用の色材を含むカラーインク、ブルー用の色材を含むカラーインク及びグリーン用の色材を含むカラーインクから選ばれる少なくとも1つのカラーインクと組合わせることによってカラー画像の形成に好適に用い得るインクセットを提供することができる。

【0055】

（カラーインクについて）

ここで上記インクセットに用いることのできるカラーインクの色材としては公知の染料や顔料を用いることができる。染料としては例えば酸性染料、直接染料等を用いることができる。例えばアニオン性染料としては既存のものでも、新規に合成したものでも適度な色調と濃度を有するものであれば、大抵のものを用いることができる、またこれらのうちの 何れかを混合して用いることも可能であ

る。アニオン性染料の具体例を以下に挙げる。

【0056】

(イエロー用の色材)

CIダイレクトイエロー8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110

CIアシッドイエロー1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99

CIリアクティブイエロー2、3、17、25、37、42

CIフードイエロー3

(レッド用の色材)

CIダイレクトレッド2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229

CIアシッドレッド6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289

CIリアクティブレッド7、12、13、15、17、20、23、24、31、42、45、46、59

CIフードレッド87、92、94

(ブルー用の色材)

CIダイレクトブルー1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226

CIアシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、117、127、138、158、161

CIリアクティブブルー4、5、7、13、14、15、18、19、21、26、27、29、32、38、40、44、100

(ブラック用色材)

CI アシッドブラック 2、4、8、51、52、110、115、156

CI フードブラック 1、2

【0057】

(溶剤)

上記したようなカラーインク用の色材を含むインクの溶媒または分散媒としては例えば水、或いは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。そして水溶性有機溶剤としては前記第1の実施態様にて記載したのと同様のものが挙げられる。また該カラーインクをインクジェット法（例えばバブルジェット法等）で記録媒体に付着せしめる場合には、前述したように優れたインクジェット吐出特性を有する様にインクが所望の粘度、表面張力を有する様に調製することが好ましい。

【0058】

(色材の含有量)

ここで各カラーインク中の色材の含有量は、例えばインクジェット記録に用いる場合には該インクが優れたインクジェット吐出特性を備え、また所望の色調や濃度を有するように適宜選択すればよいが、目安としては例えばインク全重量に対して3～50wt%の範囲が好ましい。またインクに含有される水の量はインク全重量に対して50～95wt%の範囲が好ましい。

【0059】

(インクセットを用いた記録装置、記録方法)

次に上記したインクセットを用いてカラー画像を記録する場合には、例えば前記図3に示した記録ヘッドを4つキヤリッジ上に並べた記録装置を用いることができる。図9はその一実施例であり、90、91、92及び93は各々イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのインクを吐出するための記録ユニットである。該記録ユニットは前記した記録装置のキヤリッジ上に配置され、記録信号に応じて各色のインクを吐出する。また図9では記録ユニットを4つ使用した例を示したが、これに限定されず例えば図8に示した様に1つの記録ヘッドで上記の4色のインクを各々含むインクカートリッジ86～89から供給される各色のインクを各々個別に吐出させることができる様にインク流路を分けて構成した記録ヘ

ッド94に取付けて記録を行なう態様も挙げられる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例および比較例を用いてさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚以下の記載で、部、%とあるものは特に断らない限り重量基準である。

【0061】

(実施例1-5)

カーボンブラックの分散液としてC-1及びC-2を用意した。

【0062】

(C-1)

C-1は、以下の様に調製した。

【0063】

まず、スチレン-メタクリル酸エチルアクリレート（酸価350、重量平均分子量3000、固形分濃度20wt%の水溶液、中和剤=水酸化カリウム）を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式サンドミル（アイメックス社製）に仕込み1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行なった。

【0064】

- ・分散剤水溶液（20wt%水溶液）：30重量部
- ・カーボンブラック  
（商品名：モーグル（Mogul）L；キャブラック社製）：20重量部
- ・グリセリン：10重量部
- ・水：45重量部

【0065】

このようにして得られたカーボンブラックの分散液の平均粒子径は0.1ミクロン、pH=10.0であった。

【0066】

(C-2)

C-2としてはキャボット社製自己分散型カーボンブラックCAB-O-JET 200（固形分濃度 20wt%、表面官能基としてはスルホン基を有する）を使用した。平均粒子径は0.13ミクロン、pH=7であった。

【0067】

また、着色剤を内包する樹脂の分散液として、MC-1及びMC-2を用意した。

【0068】

(MC-1の調製)

以下に示す材料を混合溶解した。

【0069】

- ・C. I. ソルベントブラック3：5重量部
- ・スチレンアクリル酸（酸価200、分子量3万）：20重量部
- ・メチルエチルケトン：30重量部

【0070】

上記混合物を水酸化ナトリウムを中和剤として水中にて転相乳化を行い、メチルエチルケトンを除去して最終的に固形分濃度20wt%、平均粒子径0.08ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0071】

(MC-2の調製)

MC-1で使用した樹脂をスチレン-アクリル酸-メチルメタアクリレート（酸価250、分子量2万5千）に変えた以外は、同様にして最終的に固形分濃度20wt%、平均粒子径0.13ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0072】

（実施例1～6）

以上のようにして準備した各分散液を各固形分が表1に示す割合になるように混合した後、更にグリセリン16wt%、イソプロピルアルコール4.0wt%になるように各溶媒を混合し、最終的にカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂のインク中の総固形分が8wt%になるようにインクを調製した。

【0073】

表1に示すC、B、／MCは、出来上がったインクの最終固形分濃度も示している。例えば、実施例1のインクAはカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂の固形分が各々1.5wt%と6.5wt%に調製されていることを示している。なお表1における実施例1～3におけるカーボンブラックの量とは、カーボンブラックと分散剤をあわせた総固形分を表している。これに対し実施例4～6においては、カーボンブラックに分散剤が使用されていないので、カーボンブラックの量は純粋なカーボン量を表している。

【0074】

こうして出来上がった6種のインクA、B、C、D、E、FをカラーBJプリンター（商品名：BJC-420J；キヤノン（株）社製）に搭載されているBJカートリッジBC-21のブラック用インクタンクに充填し、このカートリッジをBJC-420Jにセットし、BJC-420Jの普通紙、360×360DPI、HQモードにて記録紙（BJ-電子写真共用紙キヤノンPB紙；キヤノン（株）社製）に印字を行なった。

【0075】

（比較例1～3）

表1に示したカーボンブラックのみを含有するインクG及びH、さらには着色剤を内包する樹脂のみを含有するインクIを使用して、実施例と全く同様の印字を行なった。



【0076】

【表1】

表 1

	インク	C.B. 分散液	着色剤内包樹脂	C.B. /MC
実施例 1	A	C-1	MC-1	1.5/6.5
2	B	C-1	MC-1	3.5/5.0
3	C	C-1	MC-1	4.0/4.0
4	D	C-2	MC-2	1.5/6.5
5	E	C-2	MC-2	3.0/5.0
6	F	C-2	MC-2	4.0/4.0
比較例 1	G	C-1	使用せず	8.0/0
2	H	C-2	使用せず	8.0/0
3	I	使用せず	MC-1	0/8.0

【0077】

印字物の評価は以下の様に行なった。

【0078】

画像濃度

べた画像を印字後 12 時間放置した後、反射濃度計マクベス RD-918（マクベス社製）を使用して測定した。評価結果を以下の様に分類した。

A：画像濃度が 1.35 以上

B：画像濃度が 1.2～1.34

C：画像濃度が 1.2 未満

【0079】

耐水性

画像濃度を評価したのと同じべた画像を用い、印字後 12 時間放置する。そして、印字物を水道水中に 3 秒間静置し、水を乾燥させた後の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価結果は下記のように分類した。

A：画像濃度の残存率が 90% 以上

B：画像濃度の残存率が70%以上90%未満

C：画像濃度の残存率が70%未満

【0080】

耐ラインマーカ性

パイロット社製イエロー蛍光ペンスポットライターイエローを用い、文字印刷後1時間後に文字部を通常の筆圧で1度マークし、耐ラインマーカ性を下記の評価基準にて評価した。

A：印字物に滲みや白地部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない

B：印字物に白地部分の汚れが認められないが、ペン先がやや汚れている

C：印字物に白地部分の汚れが認められる

【0081】

耐擦過性

画像印字から4時間経過した後、印字した紙上にシルボン紙を載せ、更にその上に一辺が5cm、重さ1kgの錘を載せた後シルボン紙を引っ張ったときに、記録紙の非印字部（白地部）及びシルボン紙に印字部のこすれによって汚れが生じるか否かを目視にて観察した。

A：白地部及びシルボン紙に汚れなし

B：シルボン紙のみ汚れあり

C：白地部及びシルボン紙の双方に汚れあり

【0082】

吐出安定性

BC-21カートリッジの使いはじめに1ドットの縦線を記録紙上に印字した。またBC-21カートリッジを使い切るまでテキストの印字を行ない、使い終わる直前の該カートリッジを用いて別の記録紙上に1ドットの縦線を印字した。これらの記録紙を25cm離れた距離から目視にて観察し、使いはじめのカートリッジによる印字結果と使いおわり直前のカートリッジによる印字結果を下記の基準にて評価した。

A：両者に全く差異が見られない。

B：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線の一部にドット着弾ズレが認

められるものの、直線として認識できる。

C：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線にドット着弾ズレがはっきりと認められ、また縦線がずれて認識できる。

【0083】

評価結果を下記表2に示す。

【0084】

【表2】

表 2

		画像濃度	耐水性	耐ラインマーカ性	耐擦過性	吐出安定性
実施例	1	B	A	A	A	B
	2	B	A	A	A	B
	3	A	A	B	A	B
	4	A	A	A	A	A
	5	A	A	A	A	A
	6	A	A	A	A	A
比較例	1	A	A	C	C	B
	2	A	A	C	C	A
	3	C	A	A	A	A

【0085】

上記表2から本発明にかかるインクを使用することにより普通紙上の画像濃度が充分高く、耐水性、耐ラインマーカ特性、耐擦過性、吐出安定性の充分良好なインクジェット用インクが得られることがわかった。またカーボンブラック単独系および着色剤を内包する樹脂単独系では、実施例の場合と異なり、画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ特性、耐擦過性のすべて満足する結果は得られなかった。

【0086】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、画像濃度及び耐水性に優れる画像を与える顔料系インクのメリットを損なわずに、更に耐ラインマーカ性、耐擦過性を

改善し、しかも記録時の安定性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）にも優れたインクを得ることができる。

【0087】

また高い画像濃度と優れた耐水性に加えて、耐ラインマーカ特性、耐擦過性にも優れた画像の形成を行なうことができる。

【0088】

また樹脂をカプセル化することによって、樹脂が有する疎水性基は基本的にはカプセルの内側に並び、カプセル外側には親水性基が並ぶ為、記録ヘッドの吐出面が撥水处理されている場合には樹脂が容易には付着しないため、記録ヘッドの吐出面に樹脂が析出することを有効に避けることができる。それによってインクの吐出安定性をより一層向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

インクジェット記録装置のヘッドの一実施態様を示す縦断面図である。

【図2】

図1のAA線断面図である。

【図3】

マルチヘッドの概略説明図である。

【図4】

インクジェット記録装置の一実施態様を示す概略斜視図である。

【図5】

インクカートリッジの一実施態様を示す縦断面図である。

【図6】

記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図7】

インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略斜視図である。

【図8】

4つのインクカートリッジが取り付けられた記録ヘッドの概略説明図である。

【図9】

4つの記録ヘッドがキヤリッジ上に並べられている構成を示す概略説明図である。

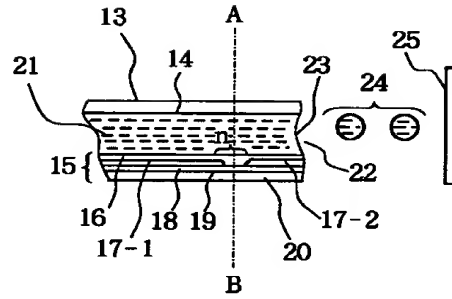
【符号の説明】

- 13 ヘッド
- 14 インク溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1、17-2 電極
- 18 発熱抵抗体槽
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 吐出オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 インク滴
- 25 被記録材
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 40 インク袋
- 42 栓
- 44 インク吸収体
- 45 インクカートリッジ
- 51 給紙部
- 52 紙送りローラー
- 53 排紙ローラー
- 61 ブレード
- 62 キヤップ
- 63 インク吸収体

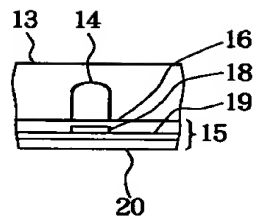
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キヤリッジ
- 67 ガイド軸
- 68 モータ
- 69 ベルト
- 70 記録ユニット
- 71 ヘッド部
- 72 大気連通口
- 80 インク流路
- 81 オリフィスプレート
- 82 振動板
- 83 圧電素子
- 84 基板
- 85 吐出口
- 86、87、88、89 インクカートリッジ
- 90、91、92、93 記録ユニット

【書類名】 図面

【図 1】

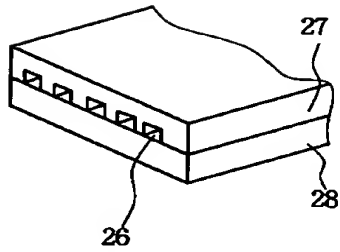


【図 2】

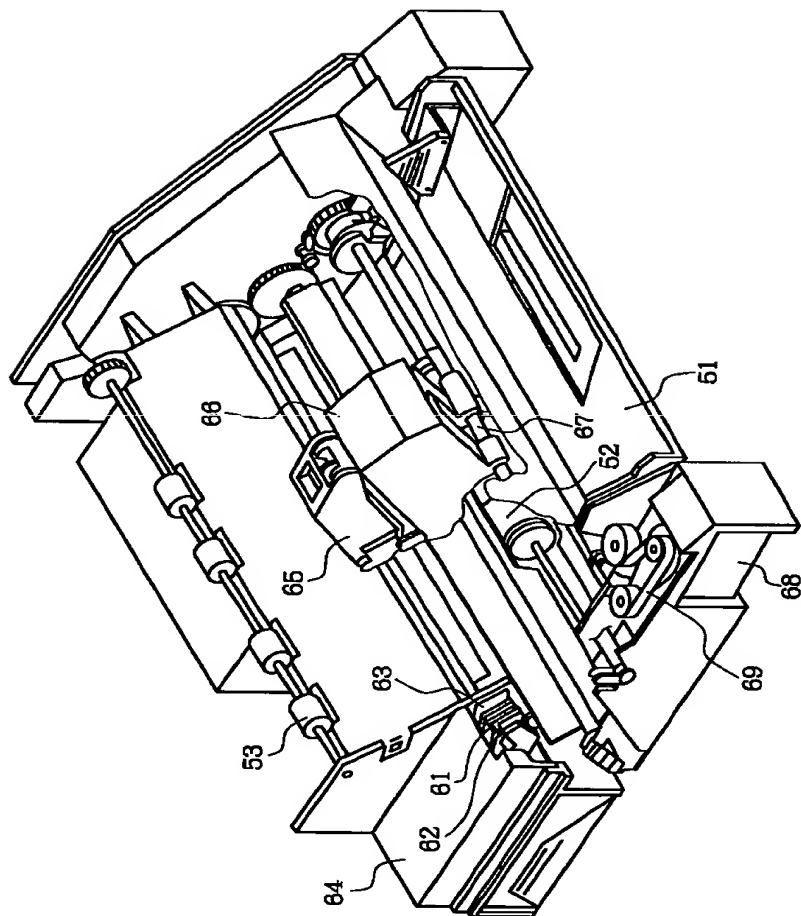




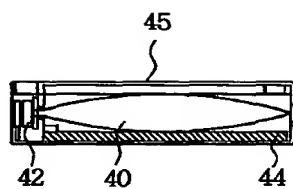
【図 3】



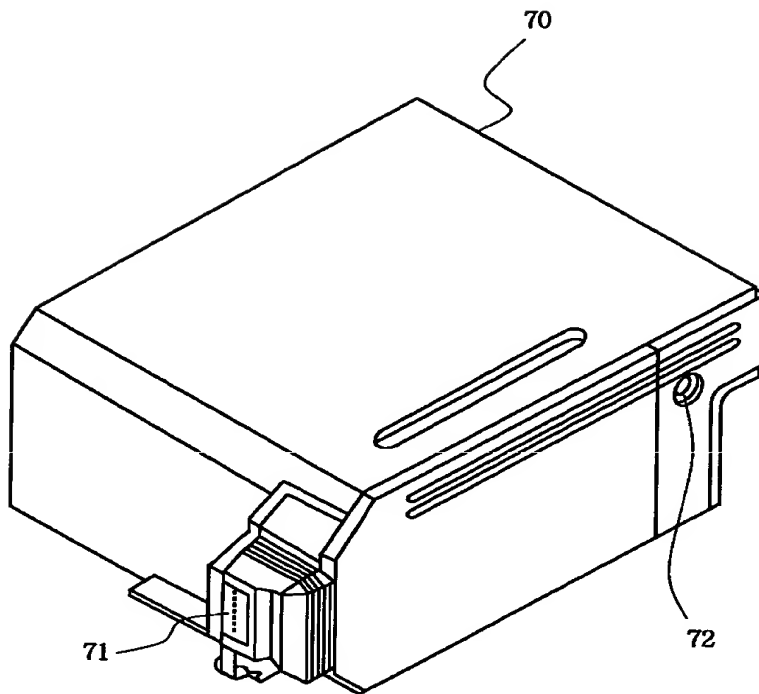
【図 4】



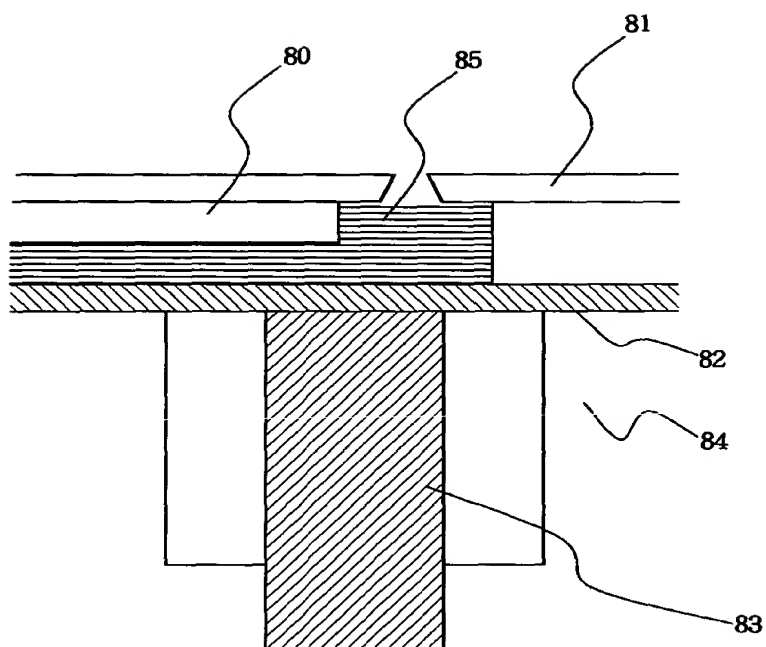
【図 5】



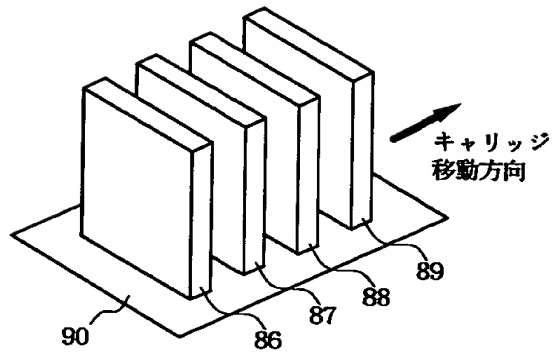
【図 6】



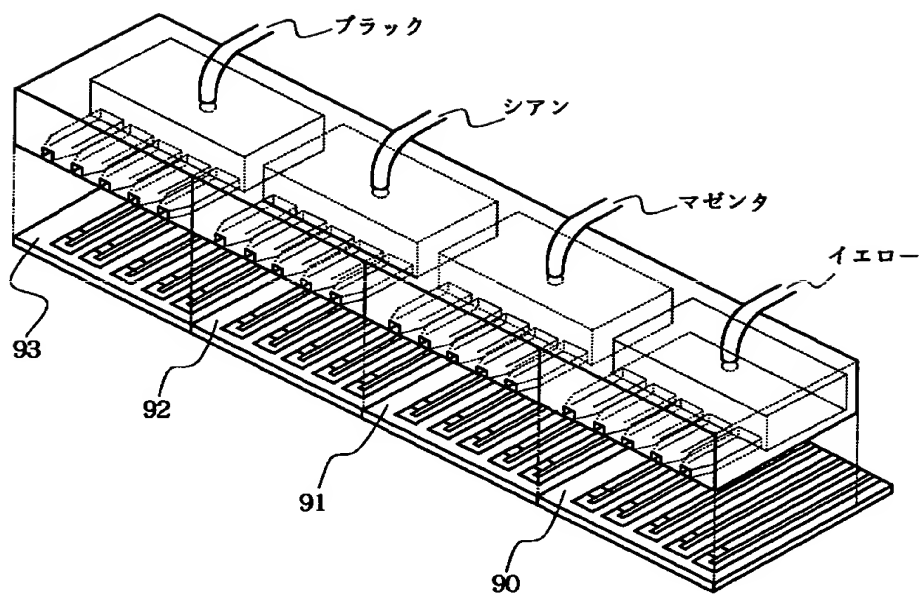
【図 7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性具备了画像  
を与え、かつインクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性  
にも優れたインクを提供する。

【解決手段】 インク中に着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有させる。

【選択図】 なし



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100069877

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3-30-2 キヤノン株式会  
社内

【氏名又は名称】 丸島 儀一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社